



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 48 795 A 1**

②1 Aktenzeichen: 196 48 795.1
②2 Anmeldetag: 26. 11. 96
④3 Offenlegungstag: 28. 5. 98

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 07 C 11/06
C 07 C 11/08
C 07 C 11/04
C 07 C 4/06
// B01J 29/40

DE 196 48 795 A 1

⑦1 Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Moeller, Friedrich-Wilhelm, Dr., 61381
Friedrichsdorf, DE; Koenig, Peter, Dr., 60439
Frankfurt, DE; Higman, Christopher, 65824
Schwalbach, DE; Holtmann, Hans-Dieter, Dr., 59199
Bönen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zum Erzeugen von C₃- und C₄-Olefinen aus einem C₄- bis C₇-Olefine enthaltenden Einsatzgemisch

⑤7 Das C₄- bis C₇-Olefine enthaltende Einsatzgemisch wird verdampft und mit Wasserdampf gemischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis H₂O : Kohlenwasserstoffe im Bereich von 0,5 : 1 bis 3 : 1 einstellt. Das wasserdampfhaltige Einsatzgemisch wird mit einer Eingangstemperatur im Bereich von 380 bis 700°C in einen Reaktor geleitet, der eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Zeolith-Katalysator enthält. Der Zeolith ist vom Pentasil-Typ und weist ein Atomverhältnis Si : Al im Bereich von 10 : 1 bis 200 : 1 auf. Aus der Schüttung zieht man ein Produktgemisch ab, dessen Temperatur 20 bis 80°C niedriger als die Eingangstemperatur ist und dessen summierter Gehalt an Propylen und Butenisomeren mindestens 60 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des Einsatzgemisches beträgt.

DE 196 48 795 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von C_3 - und C_4 -Olefinen aus einem C_4 - bis C_7 -Olefinen enthalten-
den Einsatzgemisch durch Umsetzen des Einsatzgemisches bei Temperaturen von 380 bis 700°C an einem körnigen Zeo-
lith-Katalysator.

Ein solches Verfahren ist aus dem US-Patent 5 059 735 bekannt. Hierbei gibt man dem Einsatzgemisch eine große
Menge an Propan zu, bevor man es über den Katalysator leitet, und man erzeugt neben C_3 - bis C_4 -Olefinen eine erheb-
liche Menge an C_6 ,-Aromaten. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren so abzuwandeln, daß
das Produkt reich an Propylen ist. Gleichzeitig soll das Verfahren möglichst kostengünstig durchgeführt werden. Erfin-
dungsgemäß gelingt dies dadurch, daß man das Einsatzgemisch verdampft und mit Wasserdampf mischt, wobei man ein
Gewichtsverhältnis H_2O : Kohlenwasserstoffe im Bereich von 0,5 : 1 bis 3 : 1 einstellt, daß man das wasserdampfhaltige
Einsatzgemisch mit einer Eingangstemperatur im Bereich von 380 bis 700°C in einen Reaktor leitet, der eine Schüttung
aus körnigem, formselektivem Zeolith-Katalysator enthält, wobei der Zeolith vom Pentasil-Typ ist und ein Atomverhält-
nis Si : Al im Bereich von 10 : 1 bis 200 : 1 aufweist, und daß man aus der Schüttung und aus dem Reaktor ein Produkt-
gemisch abzieht, dessen Temperatur 20 bis 80°C niedriger als die Eingangstemperatur ist und dessen summierter Gehalt
an Propylen und Butenisomeren mindestens 60 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% der olefinischen Be-
standteile des Einsatzgemisches beträgt. Üblicherweise enthält das Produktgemisch auch noch Ethylen, und zwar 5 bis
20 Gew.-%, bezogen auf die olefinischen Bestandteile im Einsatzgemisch. Vorzugsweise liegt die Temperatur des Pro-
duktgemisches um 30 bis 50°C niedriger als die Eingangstemperatur. Der Katalysator ist an sich bekannt und z. B. in EP-
B-0 369 364 beschrieben.

Es empfiehlt sich, im Reaktor bei relativ niedrigen Drücken im Bereich von 0,2 bis 3 bar zu arbeiten. Üblicherweise
liegen die Drücke im Reaktor im Bereich von 0,6 bis 1,5 bar.

Die Zusammensetzung des Einsatzgemisches kann innerhalb weiter Grenzen variieren, dabei empfiehlt es sich, den
Aromatengehalt, wasserfrei gerechnet, auf höchstens 5 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 2 Gew.-% einzustellen.
Dies ist empfehlenswert, weil ein höherer Aromatengehalt durch Kohlenstoffablagerungen zum vorzeitigen Desaktivie-
ren des Katalysators führt. Ferner ist es zweckmäßig, wenn das Einsatzgemisch frei von Komponenten ist, die dreifache
C-C-Bindungen oder konjugierte Doppelbindungen haben, da sie ebenfalls den Katalysator desaktivieren. Geeignete
Einsatzgemische sind z. B. in der Raffinerie anfallende Gasgemische, die eventuell hydrierend vorbehandelt werden
müssen.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Die Zeichnung zeigt ein Fließ-
schema des Verfahrens.

Verdampftes Einsatzgemisch wird in der Leitung 1 herangeführt und mit Wasserdampf aus der Leitung 2 gemischt.
Das Gemisch wird dann in der Leitung 3 durch einen Erhitzer 4 geführt, der vorzugsweise als geheizter Erhitzer ausge-
bildet ist. In der Leitung 5 weist das wasserdampfhaltige Einsatzgemisch eine Temperatur im Bereich von 380 bis 700°C
und vorzugsweise 400 bis 600°C auf. Mit dieser Einsatzatemperatur wird es in den Reaktor 6 geleitet. Im Gemisch der
Leitung 5 beträgt das Gewichtsverhältnis H_2O : Kohlenwasserstoffen 0,5 : 1 bis 3 : 1 und vorzugsweise mindestens 1 : 1.

Im Reaktor 6 ist der körnige Zeolith-Katalysator in Form einer Schüttung 7 angeordnet. Die Korngrößen des Kataly-
sators liegen üblicherweise im Bereich von 1 bis 8 mm. Der Zeolith ist vom Pentasil-Typ, und er hat formselektive Ei-
genschaften. Wichtig für den Zeolith-Katalysator ist, daß die Primärkristallite des Alumosilikats eine enge Körnungsver-
teilung mit Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 0,9 μm haben. Die BET-Oberfläche liegt üblicherweise im Bereich von
300 bis 600 m^2/g und das Porenvolumen (nach der Quecksilberporosimetrie) beträgt etwa 0,3 bis 0,8 cm^3/g . Als Binde-
mittel zum Zusammenhalten der Primärkristallite wird vorzugsweise Aluminiumoxidhydrat verwendet.

Die Umsetzung im Reaktor 6 erfolgt vorzugsweise adiabatisch, so daß die Temperatur des umzusetzenden Gemisches
beim Durchströmen der Schüttung 7 sinkt. Dadurch weist das Produktgemisch, das man in der Leitung 9 abzieht, eine
Temperatur auf, die 20 bis 80°C und zumeist 30 bis 50°C niedriger ist als die Eingangstemperatur in der Leitung 5. Üb-
licherweise liegt die Ausgangstemperatur in der Leitung 9 bei mindestens 350°C. Das Hauptprodukt des Produktgemi-
sches der Leitung 9 ist Propylen. 80 bis 100 Gew.-% der Olefine im Einsatzgemisch der Leitung 5 werden im Reaktor 6
umgesetzt.

Im Kühler 10 wird das Produktgemisch der Leitung 9 auf Temperaturen von etwa 30 bis 60°C gekühlt, so daß Wasser
und Benzin auskondensieren. Das kondensathaltige Gemisch wird in der Leitung 11 zu einem Abscheider 12 geführt.
Aus dem Abscheider 12 zieht man durch die Leitung 13 Wasser ab, in der Leitung 14 erhält man eine organische Flüs-
sigphase, und durch die Leitung 15 wird ein Produktgas abgezogen. Das Produktgas enthält C_2 - bis C_4 -Olefine und da-
neben noch einen geringen Anteil an Paraffinen. Um die Wertstoffe abzutrennen, insbesondere Ethylen und Propylen,
gibt man das Gas der Leitung 15 einer nicht dargestellten Trenneinrichtung auf, die an sich bekannt ist.

Die organische Flüssigphase der Leitung 14 wird in der Destillationskolonne 17 in C_3 - und C_4 -Olefinfraktion, abge-
zogen durch die Leitung 18, und in Benzin, abgezogen durch die Leitung 19, aufgetrennt. Das Kopfprodukt, das in der
Leitung 18 abgezogen wird, enthält üblicherweise noch kleine Mengen an gesättigten Kohlenwasserstoffen. Im Benzin
der Leitung 19 sind nur geringe Mengen (höchstens 5 Gew.-%) Aromaten enthalten. Das propylenhaltige Produkt der
Leitung 18 wird üblicherweise ebenfalls einer nicht dargestellten Trenneinrichtung zugeführt, um z. B. destillativ oder
adsorptiv gewünschte Wertstoffe zu gewinnen. Bei diesen Wertstoffen handelt es sich neben Propylen vor allem um
Ethylen, n-Buten-1 und Isobutylen. Anfallendes n-Buten-2, für das keine Verwendung besteht, kann in den Reaktor 6 zu-
rückgeführt werden.

Beispiele

Im Labor wird mit einer der Zeichnung entsprechenden Anlage gearbeitet. Der Katalysator ist in allen Fällen der glei-
che, er wird in Form von Extrudaten der Abmessungen $1,5 \times 3$ mm angewandt. Der Katalysator ist im einzelnen im Pa-
tent von Südkemie EP-B-0 369 364 in den Beispielen 1 bis 5 beschrieben.

Beispiel 1

Es wird folgendes Einsatzgemisch hergestellt:

n-Pentan-1 (C_5H_{10})	40 Gew.-%
n-Hexan-1 (C_6H_{12})	20 Gew.-%
n-Pentan (C_5H_{12})	20 Gew.-%
n-Hexan (C_6H_{14})	20 Gew.-%

Pro kg der Olefine gibt man dem Einsatzgemisch 1,5 kg Wasser zu, wärmt das Gemisch auf 460°C an und leitet es bei einem Druck von 0,5 bar durch den Reaktor 6, der die Katalysatorschüttung 7 enthält. Die Belastung pro Stunde beträgt 1 kg Kohlenwasserstoffe pro kg Katalysator. Das Produktgemisch, welches man mit einer Temperatur von 435°C aus dem Reaktor abzieht, enthält

Ethylen	4,8 Gew.-%
Propylen	23,5 Gew.-%
Isobutylen	7,7 Gew.-%
n-Buten-1	2,0 Gew.-%
c-Buten-2	2,9 Gew.-%
t-Buten-2	3,6 Gew.-%
Insgesamt: C_2 - C_4 -Olefine	44,5 Gew.-%

Beispiel 2

Das Einsatzgemisch des Beispiels 1 wird zusammen mit 1,5 kg Wasser pro kg Kohlenwasserstoffe auf 500°C vorgewärmt und bei einem Druck von 2 bar und der Belastung von 3 kg/kg/h (wasserfrei gerechnet) durch die Katalysatorschüttung geleitet. Das Produktgemisch in der Leitung 9 ist auf 470°C abgekühlt und enthält 41,6 Gew.-% Olefine der Zusammensetzung:

Ethylen	9,9 Gew.-%
Propylen	48,6 Gew.-%
Butene	41,5 Gew.-%

Beispiel 3

Das Beispiel 2 wird so abgewandelt, daß nunmehr bei einem Druck im Reaktor 6 von 1,3 bar und einer Belastung des Katalysators von 2 kg/kg/h (wasserfrei gerechnet) gearbeitet wird. Die Temperatur in der Leitung 9 beträgt 462°C und nach dem Kühler 10 ist die Temperatur in der Leitung 11 auf 35°C gesunken. Nach der Abtrennung von Wasser, das eine kleine Menge organischer Verbindungen enthält, verbleiben als flüssiges und gasförmiges Produkt:

		Olefine	Paraffine	Naphtene	Aromaten	Summe
	1. C2-C4-Olefine:					
5	C2 (Gew.-%)	7,22				
	C3 (Gew.-%)	26,07				
	C4 (Gew.-%)	18,33				
10	Summe (Gew.-%)	51,62				51,62
	2. Brenngas:					
	C1 (Gew.-%)		0,13			
15	C2 (Gew.-%)		0,31			
	C3 (Gew.-%)		2,10			
	C4 (Gew.-%)		2,05			
20	Summe (Gew.-%)		4,59			4,59
	3. Benzin:					
	C5 (Gew.-%)	5,17	16,19	0,51		
25	C6 (Gew.-%)	1,13	15,94	0,80	0,40	
	C7+ (Gew.-%)	0,62	0,85	0,45	1,73	
	Summe (Gew.-%)	6,92	32,98	1,76	2,13	43,79
30	Gesamt (Gew.-%)					100,00

Beispiel 4

Es wird folgendes Einsatzgemisch vorbereitet und im übrigen wie im Beispiel 3 gearbeitet:

35	t-Buten-2	9,2 Gew.-%
	n-Penten-1	35,9 Gew.-%
	n-Hexen-1	18,3 Gew.-%
	n-Pentan	18,3 Gew.-%
40	n-Hexan	18,3 Gew.-%

Nach Entfernen des Wassers durch die Leitung 13 erhält man in den zusammengefaßten Leitungen 14 und 15 eine C₂- bis C₄-Olefinfraktion folgender Zusammensetzung:

45	Ethylen	12,1 Gew.-%
	Propylen	49,7 Gew.-%
	Isobutylen	17,5 Gew.-%
	n-Buten-1	5,3 Gew.-%
50	c-Buten-2	7,1 Gew.-%
	t-Buten-2	8,3 Gew.-%

Diese Olefinfraktion macht 57,2 Gew.-% der organischen Substanzen der zusammengefaßten Leitungen 14 und 15 aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von C₃- und C₄-Olefinen aus einem C₄- bis C₇-Olefinen enthaltenden Einsatzgemisch durch Umsetzen des Einsatzgemisches bei Temperaturen von 380 bis 700°C an einem körnigen Zeolith-Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Einsatzgemisch verdampft und mit Wasserdampf mischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis H₂O : Kohlenwasserstoffe im Bereich von 0,5 : 1 bis 3 : 1 einstellt, daß man das wasserdampf-haltige Einsatzgemisch mit einer Eingangstemperatur im Bereich von 380 bis 700°C in einen Reaktor leitet, der eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Zeolith-Katalysator enthält, wobei der Zeolith vom Pentasil-Typ ist und ein Atomverhältnis Si : Al im Bereich von 10 : 1 bis 200 : 1 aufweist, und daß man aus der Schüttung und aus dem Reaktor ein Produktgemisch abzieht, dessen Temperatur 20 bis 80°C niedriger als die Eingangstemperatur ist und dessen summierter Gehalt an Propylen und Butenisomeren mindestens 60 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des Einsatzgemisches beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Reaktor bei einem Druck im Bereich von 0,2 bis 3 bar arbeitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Aromatengehalt im Einsatzgemisch, wasserfrei gerechnet, auf höchstens 5 Gew.-% einstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus dem Reaktor abgezogene Produktgemisch auf Temperaturen von etwa 30 bis 60°C kühlt, Wasser auskondensiert und abtrennt, ein Produktgas von einer organischen Flüssigphase trennt und aus der organischen Flüssigphase eine Kohlenwasserstofffraktion abtrennt, die reich an Propylen, Isobutylen und n-Butenen ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

